

6a

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 11343261 A

(43) Date of publication of application: 14.12.89

(51) Int. Cl

C07C 51/235**B01J 23/28****C07C 57/055****// C07B 61/00**

(21) Application number: 10164235

(71) Applicant: TOAGOSEI CO LTD

(22) Date of filing: 28.05.98

(72) Inventor: TAKAHASHI MAMORU
TO SHINRIN
HIROSE SHUNRYO**(54) PRODUCTION OF ACRYLIC ACID****(57) Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing acrylic acid in high yield and high energy efficiency from acrolein by vapor phase catalytic oxidation.

SOLUTION: This method for producing acrylic acid comprises catalytically oxidizing acrolein with molecular oxygen at 200-350°C in the presence of a catalyst comprising a metal oxide having a metal element ratio represented by the formula: $\text{MoV}_j\text{Sb}_j\text{A}_k$ [A is Nb or

Ta; (i) and (j) are each 0.01-1.5 and (j/i) is 0.3 to 1 and (k) is 0.001-3.0] and produced by a step (1) for reacting V^{+5} with Sb^{+3} at $\geq 70^\circ\text{C}$ in the presence of Mo^{+6} in an aqueous medium and adding hydrogen peroxide to the reaction solution during the reaction or after finishing the reaction and a step (2) for adding a compound containing the above component A as a constitutional element to reaction product obtained in the step (1), uniformly mixing these components and baking the resultant mixture.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-343261

(43)公開日 平成11年(1999)12月14日

(51) Int.Cl.^{*} 譲別記号
 C 07 C 51/235
 B 01 J 23/28
 C 07 C 57/055
 // C 07 B 61/00 300

F I
 C 07 C 51/235
 B 01 J 23/28 Z
 C 07 C 57/055 A
 C 07 B 61/00 300

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全4頁)

(21)出願番号 特願平10-164235

(22)出願日 平成10年(1998)5月28日

(71)出願人 000003034
 東亞合成株式会社
 東京都港区西新橋1丁目14番1号
 (72)発明者 高橋 衛
 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東
 亜合成株式会社名古屋総合研究所内
 (72)発明者 居 新林
 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東
 亜合成株式会社名古屋総合研究所内
 (72)発明者 広瀬 俊良
 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東
 亜合成株式会社名古屋総合研究所内

(54)【発明の名称】 アクリル酸の製造方法

(57)【要約】

【課題】 気相接触酸化によりアクリル酸を高収率かつ高エネルギー効率で製造する方法の提供。

【解決手段】 下記工程(1)および工程(2)によって製造され、かつ金属元素の割合が下記組成式(I)で表される金属酸化物からなる触媒の存在下に、アクリル酸を温度200~350°Cで接触酸化させることを特徴とするアクリル酸の製造方法。

M_iV_jS_bT_ak (I)

(式中、Aは、NbまたはTaである。iおよびjは、各々0.01~1.5でかつj/i=0.3~1であり、またkは、0.001~3.0である。)

工程(1)：水性媒体中で、M_iO⁺⁶の存在下にV⁺⁵およびS_bO⁺³を70°C以上の温度で反応させ、該反応の間または終了後、反応液中に過酸化水素を加える工程

工程(2)：前記工程(1)で得られる反応生成物に、上記Aを構成元素とする化合物を加えて均一に混合し、得られる混合物を焼成する工程

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記工程(1)および工程(2)によって製造され、かつ金属元素の割合が下記組成式(I)で表される金属酸化物からなる触媒の存在下に、アクリル酸を製造する方法。

$M_{\alpha}V_iSb_jAk$ (I)

(式中、Aは、NbまたはTaである。iおよびjは、各々0.01~1.5でかつj/i=0.3~1であり、またkは、0.001~3.0である。)

工程(1)：水性媒体中で、 Mo^{+6} の存在下に V^{+5} および Sb^{+3} を70°C以上の温度で反応させ、該反応の間または終了後、反応液中に過酸化水素を加える工程

工程(2)：前記工程(1)で得られる反応生成物に、上記Aを構成元素とする化合物を加えて均一に混合し、得られる混合物を焼成する工程

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アクリル酸の気相接触酸化によるアクリル酸の製造方法に関するものであり、さらに詳しくは、特定の触媒を使用することにより高収率でアクリル酸を製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来技術】高温気相でアクリル酸と酸素を接触させて、アクリル酸を製造する反応において使用される触媒としては、一般にモリブデンーバナジウム系触媒が知られている。特開平8-206504号公報においては、長期間使用しても安定して高いアクリル酸収率を維持する触媒として、 $Mo-V-W-Cu-X-Y-Z$ (Xはアンチモンまたはスズ、Yはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウムまたはバリウム、Zはチタン、ジルコニウムまたはセリウムである) 系複合酸化物が提案されている。具体的には、 $Mo_{12}V_{6.1}W_1Cu_{2.3}Sb_{1.2}$ 等の触媒によれば、8,000時間経過後も93~94%程度のアクリル酸収率が保たれている。

【0003】一方、特開平8-299797号公報でも、上記特開平8-206504号公報に開示されたと同様な金属からなる触媒が提案されている。同公報記載の触媒の特徴は、X線回折の2θが22.2±0.3°のピーク強度が最大であるという点にあり、該触媒は、低温でも高活性でかつ機械的強度の大きいという性質を有している。例えば、 $Mo_{12}V_3W_{1.2}Cu_{1.2}Sb_{0.5}$ 等の触媒により、反応温度250°C程度で97%に達する高いアクリル酸収率が得られている。また、特公平6-9658号公報には、 $Sb-Mo-V-Ni-X-Y$ (XはSiまたはAlであり、YはCuまたはWである) 系の触媒が開示されており、該触媒は、アンモ酸化およびアクリル酸からアクリル酸を製造する気相接触反応の双方に適用できるとされている。

【0004】しかしながら、アクリル酸を製造する気相接触反応において使用されていた、従来公知の触媒では、反応温度が低いためにアクリル酸と酸素ガスとを長時間接触させる必要があったり、または触媒寿命が短いという問題があり、改良が望まれていた。本発明者らは、以前に、プロパンと酸素ガスの気相接触反応により、一段でアクリル酸を製造する方法について検討した際に、特定の製法によって得られる複合金属酸化物を触媒として用いることにより、アクリル酸が高収率で得られることを見出し、該触媒に関して特許出願をしている。本発明者は、さらにその後の検討によって、上記金属酸化物がアクリル酸を製造する気相接触反応においても触媒として有効であり、かつこれを用いると該気相接触反応をエネルギー効率の高い条件で行なうことができ、また触媒の寿命も長いことを見出した。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記工程(1)および工程(2)によって製造され、かつ金属元素の割合が下記組成式(I)で表される金属酸化物からなる触媒の存在下に、アクリル酸を製造する方法である。

$M_{\alpha}V_iSb_jAk$ (I)

(式中、Aは、NbまたはTaである。iおよびjは、各々0.01~1.5でかつj/i=0.3~1であり、またkは、0.001~3.0である。)

工程(1)：水性媒体中で、 Mo^{+6} の存在下に V^{+5} および Sb^{+3} を70°C以上の温度で反応させ、該反応の間または終了後、反応液中に過酸化水素を加える工程

工程(2)：前記工程(1)で得られる反応生成物に、上記Aを構成元素とする化合物を加えて均一に混合し、得られる混合物を焼成する工程以下、本発明についてさらに詳しく説明する。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明においては、前記工程

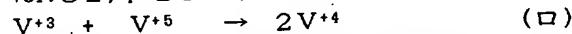
(1)および工程(2)を経て製造され、かつ金属元素の割合が前記組成式(I)で表される金属酸化物からなる触媒の存在下に、アクリル酸と分子状酸素(以下酸素ガスという)を温度200~350°C、好ましくは220~320°Cで気相接触反応させる。本発明の気相接触反応において、アクリル酸と酸素ガス以外のガスを共存させることが好ましく、好ましい共存ガスとしては、希釈ガスとしての不活性ガスおよび生成するアクリル酸の燃焼を抑制することが知られている水蒸気等が挙げられる。反応系に導入される各成分の好ましい割合は、アクリル酸；1~15%、分子状酸素；0.5~2.5%、水蒸気；0~40%および不活性ガス；20~80%であり、さらに好ましくは、アクリル酸；4~12%、酸素ガス；2~20%、水蒸気；3~30%

および不活性ガス；50～70%である。アクリレインおよび酸素ガス等は、別々に反応器に供給して、反応器内で混合させても良いし、また予めそれらのガスを混合しておき、混合ガスとして反応器に導入しても良い。本発明においては、上記ガスが全体として、空間速度500～20,000 h⁻¹好ましくは1,000～10,000 h⁻¹で反応系に供給されることが好ましい。

【0007】次に、本発明において使用する触媒の製造方法について説明する。触媒の製造のために採用される前記工程(1)においては、Sb⁺³、V⁺⁵およびMo⁺⁶の三者間で、水性媒体中で70℃以上の温度で酸化還元反応が起こる。この反応を化学式で表すと、主反応は次式(イ)で表される。



この三者の反応系において、Mo⁺⁶が存在しない場合には、上記反応と並行して次の反応が起こることが知られている [Studies in Surface Science and Catalysis Vol. 82, p 281 (1994)]。



これに対して、Mo⁺⁶が共存する本発明においては、反応(イ)で生成したV⁺³が該Mo⁺⁶によって速やかにV⁺⁴に酸化される結果、反応(ロ)が抑制され、そのため使用されたV⁺⁵の大部分が反応(イ)に関与することになる。

【0008】上記酸化還元反応に用いられるV⁺⁵を構成元素とするV⁺⁵化合物としては、メタバナジン酸アンモニウムまたは五酸化バナジウムが好ましく、Sb⁺³を構成元素とするSb⁺³化合物としては、三酸化アンチモンまたは酢酸アンチモンが好ましく、またMo⁺⁶を構成元素とするMo⁺⁶化合物としては、モリブデン酸アンモニウム、酸化モリブデンまたはモリブデン酸等が挙げられ、好ましくは、水溶性である点で、モリブデン酸アンモニウムである。

【0009】酸化還元反応におけるMo⁺⁶化合物、V⁺⁵化合物およびSb⁺³化合物の使用割合は、目的とする触媒においてそれを構成するMo、VおよびSbの原子比が以下の組成式となる割合である。V⁺⁵化合物およびSb⁺³化合物の使用割合は、原子比でSb⁺³ : V⁺⁵ = (0.3～1) : 1である。Sb⁺³の割合が、0.3未満であるとアクリル酸選択性が低く、一方1を越えるとアクリレインの転換率が低い。また、下組成式におけるiおよびjが、0.01未満であるかまたは1.5を越えると、アクリル酸製造反応においてアクリレインの転換率およびアクリル酸選択性が劣る。Mo_iV_jSb_{1-j} (式中、iおよびjは0.01～1.5である。)より好ましいiおよびjは、0.1～1である。

【0010】水性媒体における上記金属化合物の好ましい仕込み量は、水100重量部当たり、3種の金属化合物の合計量3～30重量部である。3種の金属化合物の合計量が、30重量部を越えるとV化合物またはMo化

合物の一部が不溶解物となり、酸化還元反応が不完全になり易い。上記反応は、70℃以上の加熱下でないと進行せず、好ましい反応温度は、水性媒体の沸点付近である。反応時間は、5～15時間程度が好ましい。

【0011】反応の進行度は、反応液における5価のSbを定量分析し、その量と最初に仕込んだ3価のSbの量との対比により分かる。すなわち、得られた反応液に、その液の10倍以上の1N亜硫酸水溶液を加えてSbのみを沈降分離させた後、沈澱物を沃化水素酸にて滴定することにより、5価のSbを定量分析できる。反応液中のMoおよびVの原子価は、電子スピン共鳴スペクトルの測定等により求められる。

【0012】本発明の工程(1)においては、前記のとおり、上記酸化還元反応液に過酸化水素を加える。過酸化水素の酸化還元反応液への添加は、酸化還元反応の進行中または反応終了後のいずれでもよいが、反応終了後がより好ましい。過酸化水素は、水溶液の状態で時間を掛けて徐々に、上記反応液中に添加することが好ましく、過酸化水素における過酸化水素の好ましい濃度は、0.01～35%である。また、過酸化水素の添加に掛ける時間としては、4時間以上であることが好ましい。過酸化水素の上記反応液への添加量は、反応条件等によって異なるが、金属原子Sbの量(モル)を1としたとき、0.2～1.2(モル)である。

【0013】本発明の工程(2)においては、上記反応の反応生成物であるMo、VおよびSbを含む分散液またはその蒸発乾固物に、Nb化合物またはTa化合物を加えて均一に混合する。Nb化合物またはTa化合物としては、酸化ニオブ、ニオブ酸、酸化タンタルおよびタンタル酸等が挙げられる。Nb化合物またはTa化合物は、これらを水に分散させた形で使用しても良いが、亜硫酸等を併用した亜硫酸塩の水溶液の形で用いることがさらに好ましい。Nb化合物またはTa化合物の使用量は、得られる触媒における金属の原子比で、Moを1としたとき、NbまたはTaが0.001～3.0となる量である。触媒におけるMoを1としたときのNbまたはTaの割合が、0.001未満であると触媒の劣化が起こり、一方3.0を越えると触媒が低活性となり、アクリレインの転換率に劣る。

【0014】上記操作によって得られる金属化合物の混合物は、必要により蒸発乾固または噴霧乾燥等の方法により乾燥した後、焼成処理を加えることにより、本発明の触媒として用いられる金属酸化物に転換される。かかる焼成は、2段階で行なうひとが好ましい。すなわち、まず酸素ガスの存在下、例えば空気中等で、250～350°Cで4～10時間の加熱を行い、その後に不活性ガス中で500～660°Cで1～3時間焼成を行なうことが好ましい。上記焼成により得られる金属酸化物の中の金属元素の含有量の確認は、螢光X線分析によって行なうことができる。

【0015】また、上記方法によって得られる金属酸化物は、粉末X線回折（X線源；Cu-K α 線）において以下の4つの回折角2θで大きなピークを有するという特徴がある。

2θ	相対強度
22.1	10~120
22.3	60~80
28.2	100
36.2	20~50

【0016】上記方法により得られるアクリル酸製造用触媒は、適当な粒度にまで粉碎して、表面積を増大させることが好ましく、粉碎方法としては、乾式粉碎法または湿式粉碎法のいずれの方法も使用でき、粉碎装置としては、乳鉢、ボールミル等が挙げられる。本触媒の好ましい粒度は、20 μm以下であり、さらに好ましくは5 μm以下である。本触媒は、無担体の状態でも使用できるが、適当な粒度を有するシリカ、アルミナ、シリカアルミナおよびシリコンカーバイト等の担体に担持させた状態で使用することもできる。以下、実施例および比較例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。

【0017】

【実施例1】（触媒の製造）300mlのガラス製フラスコ内の蒸留水130ml中に、メタバナジン酸アンモニウム6.15gを加え、攪拌下で加熱溶解させた後、三酸化アンチモン5.87gおよびモリブデン酸アンモニウム30.9gを加えた。上記成分からなる混合液を360回転/分の速度で攪拌機を回転させながら、窒素ガス雰囲気下で16時間加熱還流した。その後さらに、攪拌しながら、1.54重量%の過酸化水素水40gを5時間かけて滴下した。得られた青いコロイド分散液状の分散液を室温まで冷却し、そこに亜硫酸8.82gおよびニオブ酸2.33gを75mlの蒸留水に溶解した常温の水溶液を加えた。得られた混合液を30分間激しく攪拌した後、アルミナ製球状（径；3mm）担体200mlを加え、攪拌しながら蒸発乾固させた。

【0018】上記操作によって上記金属化合物を担持させたアルミナ担体を、空気中で300°Cで5時間焼成した。その後、さらに窒素ガス気流中において600°Cで2時間焼成することにより、アルミナ担体上に、目的

とする金属酸化物を得た。得られた金属酸化物の原子比は、Mo/V/Sb/Nb=1.0/0.3/0.23/0.08であった。また、このこの金属酸化物に関するX線回折の測定結果は、2θが22.1、22.3、28.2および36.2の角度において比較的に大きなピークが存在し、それらのピーク強度比は、68/72/100/31であった。

【0019】（アクリル酸製造試験）上記触媒30mlを18mmφの石英製の反応管に充填した。反応管は260°Cに加温し、そこにアクロレイン4.5%、酸素ガス7.1%、窒素ガス63.4%および水蒸気25%からなる混合ガスをSV=3800/hの速度（接触時間0.95秒間）で供給することにより、アクリル酸を合成した。アクロレインの転化率は99.0%、アクリル酸收率は97.2%、そしてアクリル酸への選択率は98.2%であった。なお、転化率、選択率および收率は、以下の計算式によって算出した（いずれもモル数により計算）。

$$\cdot \text{アクロレイン転化率} (\%) = (\text{供給アクロレイン} - \text{未反応アクロレイン}) / \text{供給アクロレイン}$$

$$\cdot \text{アクリル酸選択率} (\%) = \text{生成アクリル酸} / (\text{供給アクロレイン} - \text{未反応アクロレイン})$$

$$\cdot \text{アクリル酸收率} (\%) = \text{アクロレイン転化率} \times \text{アクリル酸選択率}$$

【0020】

【比較例1】触媒を製造するための工程（1）において、過酸化水素水の添加を行なわなかったこと以外、すべて実施例1と同様にして触媒を製造した。以下、反応温度を310°Cとすること以外はすべて実施例1と同じ条件でアクリル酸の製造を行なった結果、アクロレインの転化率は99.6%、アクリル酸收率は75.7%、またアクリル酸への選択率は76.2%であった。

【0021】

【発明の効果】本発明によれば、アクロレインからアクリル酸が高收率で合成でき、しかも供給ガスの空間速度を速くでき、また併用する水蒸気の割合を少なくするために、アクリル酸を製造するときのエネルギー効率が高い。